

# Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas

**Karla Acemano de Jesus; Estevão Freire\*; Maria José O. C. Guimarães**

*Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro. E-mail: \*estevao@eq.ufrj.br*

**Submetido em 30/06/2012; versão revisada em 07/09/2012; aceito em 21/09/2012**

## Resumo

O grafeno é na atualidade um dos mais promissores nanomateriais em estudo no mundo, devido às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas. Considera-se que o grafeno constitui a base de toda a família de materiais de carbono, com exceção do diamante. Para a sua produção diversos métodos têm sido pesquisados; entretanto, tais métodos precisam ser aperfeiçoados e o escalonamento ainda constitui um gargalo para o setor produtivo. Neste trabalho são abordadas as principais técnicas de produção de grafeno e aplicações tecnológicas com base em estudos de prospecção tecnológica em artigos científicos, bancos de documentos de patentes e grupos de pesquisa cadastrados no Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os resultados mostraram a existência de diversos grupos atuantes em instituições de ensino e pesquisa e o crescimento do número de patentes concedidas no mundo.

Palavras-chave: grafeno, prospecção tecnológica, patentes.

## Abstract

Graphene is currently one of the most promising nanomaterials being studied in the world due to its excellent electrical properties, thermal and optical properties. It is considered that graphene is the basis for the whole family of carbon materials, with the exception of diamond. For its production several methods have been studied; however, such methods need to be improved and the scaling is still a bottleneck for the productive sector. This paper discusses the main techniques of production and technological applications of graphene-based studies of technological forecasting in scientific articles, databases, patent documents and research groups registered in the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq). The results showed the existence of several groups working in educational institutions and research and the growing number of patents granted worldwide.

Keywords: graphene, technological prospecting, patents.

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem revolucionando o mundo científico e tecnológico nos últimos 20 anos (BORSCHIVER *et al.* 2005). O estudo da nanotecnologia compreende o desenvolvimento e construção de estruturas a partir dos átomos. Existem diversas técnicas e ferramentas disponíveis para promover e amplificar a capacidade de manipular átomos e moléculas nas quantidades e

combinações desejadas, tais como microscopia eletrônica de alta resolução e a espectroscopia e espalhamento da luz visível (SOLDANO *et al.* 2010).

Na área de engenharia de materiais, as nanoestruturas de carbono têm desempenhado um papel significativo, devido à diversidade de suas formas estruturais e propriedades peculiares em aplicações tais

como aditivos de materiais cerâmicos, plásticos e têxtil, biosensores para diagnósticos ou marcadores fluorescentes, além de dispositivos eletrônicos (KHOLMANOV et al. 2010 e LADEIRA, 2006). O grafeno, alótropo do carbono recentemente isolado é considerado o bloco de construção básico para as nanoestruturas de carbono, com exceção do diamante. Uma folha de grafeno manipulada de formas diferentes pode transformar-se em outras formas de carbono (BALUCH et al. 2008).

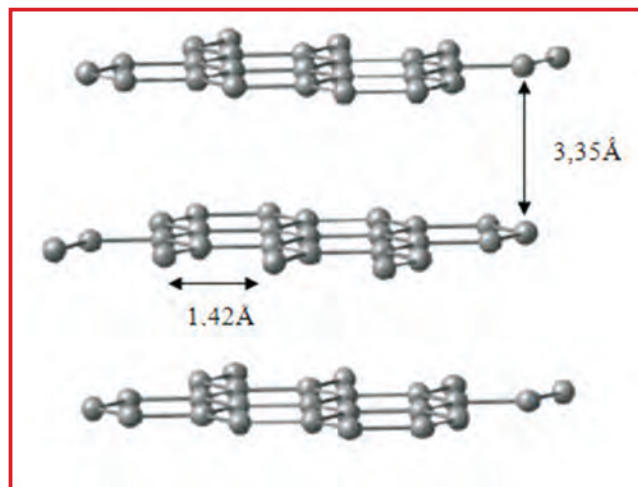
O termo “grafeno” foi usado pela primeira vez em 1987, mas a definição oficial foi dada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) em 1994. Em 2004, pesquisadores conseguiram isolar pequenos fragmentos esfoliados a partir de grafite e após análises de caracterização verificaram que se tratava de uma estrutura de uma única camada de átomos de carbono (PEI et al. 2010).

A Figura 1 apresenta a estrutura do grafeno como bloco básico de construção para quase toda a família de alótropos de carbono. Os fulerenos e nanotubos de carbono podem ser visualizados como sendo uma folha de grafeno enrolada, formando uma esfera e sobre o próprio eixo formando um cilindro, respectivamente. O grafite, no entanto, pode ser descrito como uma pilha de folhas de grafeno deslocadas alternadamente.

A estrutura do grafeno é composta de átomos de carbono  $sp^2$  ligados e dispostos em um retículo bidimensional. A rede pode ser vista como composta de dois subretículos interpenetrados em forma triangular,

sendo a distância entre esses retículos igual a  $3.35\text{\AA}$  e o comprimento da ligação entre os átomos de carbono de  $1.42\text{\AA}$  (SOLDANO et al. 2010) conforme mostra a Figura 2.

**FIGURA 2**



Cada átomo tem um orbital no plano  $s$  e dois no plano  $p$ , que contribuem para a estabilidade mecânica da folha de carbono. Os orbitais  $p$  restantes, perpendiculares e orientados para o plano molecular, cruzam-se para formar as bandas de condução e de valência, que causam os fenômenos de condução planar (SOLDANO et al. 2010).

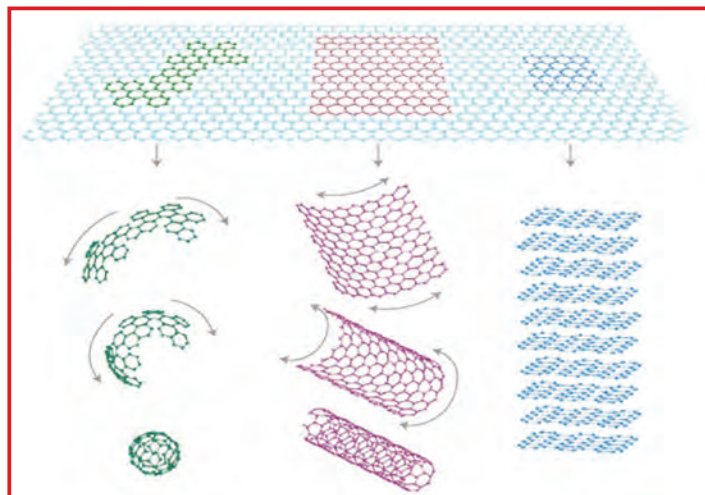
### 1.1. Principais Métodos de Produção

Até o momento, amostras de grafeno têm sido feitas usando métodos de microesfoliação química, microesfoliação mecânica e deposição química a vapor. Cada um desses métodos tem vantagens e desvantagens em termos de facilidade de uso, qualidade e escalonamento (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2010).

- Microesfoliação Mecânica (SOLDANO et al. 2010)

A síntese por microesfoliação mecânica é pouco eficiente e envolve a retirada de camadas de um cristal de grafite. A energia de interação entre as camadas de grafeno na estrutura grafítica é da ordem de grandeza das forças de Van der Waals. Esta força é considerada suficientemente fraca e pode ser facilmente atingida com o uso de uma fita adesiva para deslocar estas camadas. A técnica consiste em friccionar com uma ponta afiada de vidro micropilares de grafite e em seguida depositar o material obtido em um local desejado.

**FIGURA 1**



Em uma versão mais sofisticada é utilizado um microscópio de força atômica, cujo “cantilever” está acoplado a uma mola preparada para controlar a pressão e a força de cisalhamento na esfoliação do material de grafite.

Uma vantagem desta técnica é a possibilidade de escolher a localização da deposição do grafeno. Geralmente nesta técnica monocamadas de grafeno são depositadas em um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> (camada de óxido de 300 ou 90 nm). A principal desvantagem é que pode deixar resíduos de cola da fita adesiva na amostra, por isso, é necessário uma etapa de tratamento térmico de redução para remover os resíduos orgânicos.

- Microesfoliação Química (SOLDANO *et al.* 2010 e LAMMERT *et al.* 2009)

A microesfoliação química produz o enfraquecimento da força de Van der Waals com inserção de reagentes no espaço entre as camadas. O consumo desses reagentes promove uma sobrepressão com formação de gases provocando o rompimento parcial da rede  $sp^2$ - $sp^2$  gerando uma folha  $sp^2$ - $sp^3$  com menor estabilidade. A rota mais rápida e segura para obtenção do óxido de grafite disperso é mergulhar grafite em uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio a 45°C por 2h. O espaçamento entre as camadas chega a cerca de 0,70 nm e depende do teor de água em solução. Nesta técnica o material resultante é uma mistura mal definida de grafeno e óxido de grafeno.

A desvantagem deste método é a modificação química que ocorre na estrutura do grafite com a conversão de grande fração da configuração carbono-carbono  $sp^2$  em  $sp^3$ . Como resultado, o óxido de grafeno mostra diferentes propriedades eletrônicas se comparado àquelas do grafeno obtido por microesfoliação mecânica ou deposição química a vapor. É preciso adicionar uma etapa de tratamento de redução química para tentar recuperar as propriedades específicas do grafeno.

- Deposição Química a Vapor (SOLDANO *et al.* 2010)

Este método é conhecido desde o início dos anos 1970 e baseia-se na obtenção do grafeno diretamente

sobre substratos sólidos. Nesta técnica, dois mecanismos diferentes podem ocorrer: a decomposição térmica de carbeto, ou o crescimento suportado em substratos metálicos por deposição química a vapor. Como exemplos, tem-se o crescimento de grafeno em superfície metálica de níquel pela passagem de gás monóxido de carbono e em superfície de carvão de silício por sublimação de silício a 1670K.

Este é um método de baixo custo e produz dispositivos de alto desempenho, oferecendo uma alternativa atraente capaz de produzir grafeno em larga escala.

## 1.2. Aplicações

A importância na investigação e aprofundamento nas pesquisas sobre grafeno está baseada no fato da tendência de mercado para os próximos anos apontar para produção em escala industrial de nanomateriais e aplicações em diversas áreas. Além de possuir propriedades eletrônicas excepcionais, as propriedades térmicas e mecânicas e de alta condutividade do grafeno oferecem à indústria de nanomateriais uma alternativa potencial ao silício e ao diamante em aplicações tais como, condutores transparentes, eletrodos flexíveis e transparentes para células de energia solar ou de cristal líquido, transistores de efeito de campo, sensores de pressão e ressonadores (FRAZIER *et al.* 2009 e SOLDANO *et al.* 2010).

Devido as excelentes propriedades do grafeno, este aparece como substituto em potencial do silício na indústria de microeletrônica. A tendência de mercado dos fabricantes de chips de silício é dobrar o número de transistores em um chip a cada 18 meses, o que não pode ser mantido com o uso do silício, haja vista que este elemento perde estabilidade em escala nanométrica. A alternativa para substituição do silício até poucos anos atrás eram os nanotubos de carbono, que além de ser uma tecnologia sofisticada e cara, apresenta dificuldades de se produzir nanotubos homogêneos, condição necessária para a produção de chips (FOLHA DE SÃO PAULO, 2010).

Pesquisadores demonstraram que o grafeno

absorve 2,3% de luz incidente numa faixa de frequências que vai do infravermelho ao ultravioleta.

Existe ainda a possibilidade de construir protótipos de transistores feitos de pontos quânticos de grafeno, apontando esta linha de investigação para o desenvolvimento de uma eletrônica de base inteiramente molecular (CIÊNCIA HOJE, 2010).

## METODOLOGIA

Os estudos prospectivos cada vez mais se tornam componentes fundamentais na gestão da inovação. Os resultados provenientes de prospecção tecnológica além de estimularem a estruturação dos sistemas de inovação, servem também de base para melhorar a capacidade de prever ações futuras em diversos setores industriais. Os estudos prospectivos estão evoluindo de questões meramente tecnológicas para abordagens organizacionais do desenvolvimento da ciência e tecnologia (ZACKIEWICZ et. al., 2005), contribuindo na tomada de decisão das organizações.

Com o objetivo de mapear o desenvolvimento tecnológico do grafeno foi utilizada a técnica de Monitoramento e Sistemas de Inteligência através da análise de patentes.

Neste trabalho foi utilizado o banco de dados de documentos de patentes *Espacenet* através do site do 'European Patent Office', E P O .

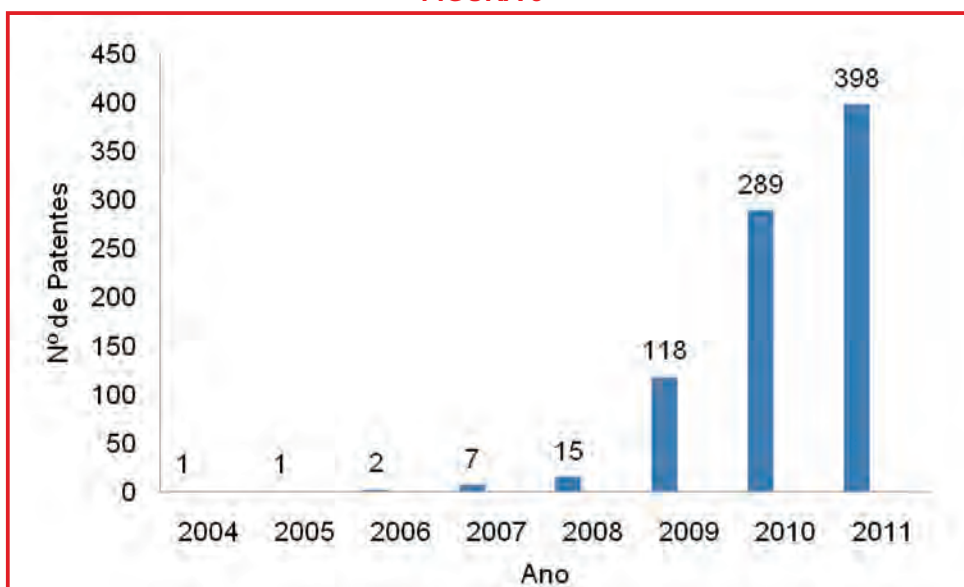
O *Espacenet* oferece acesso gratuito a mais de 70 milhões de documentos de patentes em todo o mundo, contendo invenções e desenvolvimentos técnicos de 1836 até hoje.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### • Prospecção Tecnológica em Grafeno

A busca por patentes concedidas em grafeno foi

FIGURA 3



definida utilizando a palavra-chave *graphene* no subcampo *title*, objetivando selecionar apenas documentos que tratassem do grafeno como assunto principal da invenção patenteada.

A Figura 3 apresenta a evolução da tecnologia do grafeno no período entre 2004 e 2011.

Desde sua obtenção em 2004 a quantidade de patentes concedidas apresentou um crescimento extraordinário, enquanto que no ano 2004 um único registro de patente foi localizado.

A partir de 2007 o número de patentes concedidas se torna representativo. De 2007 para 2008 a quantidade de patentes concedidas sobre grafeno praticamente dobrou. De 2008 a 2009 ocorreu um grande salto, de 15 para 118 registros de patentes, aumento de quase 700%. Nos períodos de 2009 para 2010 e de 2010 para 2011 observa-se também a duplicação no número de registros de patentes. Enquanto em 2009 foram localizados 118 registros, em 2010 foram 289; já em 2011 essa quantidade foi igual a 398 registros.

A distribuição anual da quantidade de patentes concedidas comprova o grande avanço em pesquisas e desenvolvimento desse nanomaterial como oportunidade de mercado e para geração de novas tecnologias.

### • Mapeamento dos Grupos de Pesquisa Brasileiros

Com base na pesquisa realizada no banco de dados do Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico (CNPq) no Brasil existem cerca de 12 grupos de pesquisa atuantes na área de grafeno. Esses grupos estão concentrados nas Universidades e destacam-se a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Universidade de São Paulo (USP). Dentre as instituições que apresentam linhas de pesquisas em grafenos estão a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e o Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial-RJ (INMETRO).

A Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG possui três grupos com linhas de pesquisa específicas em grafeno. Os pesquisadores do grupo “Espectroscopia e Imagem Espectroscópica de Nano-Materiais” tem uma linha de pesquisa intitulada 'grafeno e nano-grafite', cujo objetivo é estudar as propriedades ópticas do grafeno e do nano-grafite para aplicações em biotecnologia.

O grupo “Laboratório de Nanomateriais” tem a linha de pesquisa “Produção e Transporte elétrico em grafeno e nanofitas de grafeno” para o desenvolvimento de dispositivos para sensores de gás e “Crescimento epitaxial de grafenos” para o estudo do crescimento controlado de grafenos focalizando as propriedades eletrônicas e ópticas. O grupo “Óptica de Nanomateriais” possui linha de pesquisa intitulada “Grafeno e grafite”.

Na UFRJ foi criado o grupo “Teoria da Matéria Condensada” que apresenta a linha de pesquisa 'Grafeno e nanotubos de carbono', com objetivo de investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, magnéticas, ópticas e de transporte do grafeno.

A UNICAMP possui dois grupos de pesquisa: o “Grupo de propriedades ópticas e magnéticas de sólidos” e o “Modelagem Computacional da Matéria Condensada”. O primeiro grupo oferece a linha de pesquisa “Grafeno e grafite” para o desenvolvimento de Novos Materiais. O segundo grupo tem linha de pesquisa intitulada “Nanoestruturas de Carbono” e estuda principalmente as propriedades estruturais e eletrônicas das nanofitas de grafeno visando o entendimento de processos físicos envolvendo defeitos estruturais e dopantes.

A USP possui o grupo de pesquisa “Grupo de Tecnologias Avançadas de Gravação para Nano-, Micro- e Meso-Sistemas”. A linha de pesquisa “Nanossensores em Grafeno” visa a aplicação em nanotecnologia para o desenvolvimento de nanossensores de meios líquidos.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) possui um Grupo de Pesquisa chamado “Manipulação Química de Nanotubos de Carbono e Grafenos”. As linhas de pesquisa são “Esfoliação química de grafites em grafenos”, “Funcionalização de nanotubos de carbono e grafenos” e “Separação de nanotubos e grafenos”.

O objetivo é o desenvolvimento de rotas de esfoliação química de diferentes tipos de grafites em folhas e fitas de mono ou poucas camadas de grafeno; o estudo de interações covalentes e não-covalentes de grupos e moléculas à superfície dos nanotubos e grafenos (visando à modificação de suas propriedades) e a separação de nanotubos e de grafenos (utilizando técnicas de centrifugação).

O Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) criou um grupo de pesquisa denominado “Metrologia de Materiais e Nanotecnologia”. A linha de pesquisa “Teoria Quântica de Campos Aplicada ao estudo do Grafeno” estuda o uso da teoria quântica de campos no desenvolvimento de semicondutores.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O grafeno é um alótropo do carbono e vem revolucionando o mundo da nanotecnologia com suas propriedades elétricas e mecânicas excepcionais. Vários métodos têm sido utilizados para a produção de grafeno. Entretanto, tais métodos precisam ser aperfeiçoados e o escalonamento ainda constitui um gargalo para o setor produtivo. Além disso, a maioria dos métodos de caracterização empregados para as técnicas de de microesfoliação mecânica e deposição química a vapor, necessitam da transferência do grafeno para um substrato específico, o que diminui a eficiência da caracterização. Portanto, métodos de identificação rápidos e eficazes precisam ser desenvolvidos (DONG e CHEN, 2010).

Empresas como a “*Graphene Supermarket*” e



“Graphene Industries”, cujo foco é atender as necessidades da comunidade científica que desenvolvem pesquisas com o nanomaterial, já vem comercializando o grafeno, que dependendo da finalidade pode ser comprado de várias formas. Grafeno é comercializado em mono ou multicamadas; depositadas sobre diferentes substratos, tais como dióxido de silício, folhas de cobre e níquel e até em vidro ou poli(tereftalato de etileno); por micrometros quadrados ou em kits, com preços variando de \$0,80 a \$950 (*Graphene Supermarket e Graphene Industries*, 2012).

Os documentos de patentes constituem excelentes fontes de informação e funcionam como indicador de desempenho tecnológico sendo aceitos para quantificar a pesquisa da inovação (RAJAGOPAL, 2002). Neste estudo a evolução exponencial na distribuição anual de registros de patentes concedidas demonstra o grande interesse da comunidade científica em pesquisar e desenvolver inovações com grafeno.

No Brasil foram identificados doze grupos de pesquisa com linhas de pesquisas específicas em grafeno, com destaque para as Universidades UFMG, UFRJ, UNICAMP e USP; e as instituições CNEN e o INMETRO, fato que comprova o interesse brasileiro no desenvolvimento em pesquisas deste nanomaterial.

## REFERÊNCIAS

- 1 - Baluch AS, Wilson B, Miller JC. Patenting graphene: opportunities and challenges. *Nanotechnol. Law & Business*, 2008.
- 2 - Borschiver S, Guimarães MJOC, Santos TN, Silva FC; Brum PRC. Patentamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. *Polímeros* **2005**, 15: 245-248.
- 3 - Dong LX e Chen Q. Properties, synthesis, and characterization of graphene. *Front. Mater. Sci.* **2010**; 4: 45-51.
- 4 - Frazier RM, Daly DT, Swatloski RP, Hathcock KW. Recent Progress in Graphene-Related Nanotechnologies. *Recent Patents on Nanotechnology*. **2009**, 3: 164-176.
- 5 - Geim AK e Novoselov KS. The rise of graphene. *Nature Materials*. **2007**, 6: 183-191.
- 6 - Kholmanov IN, Cavaliere E, Cepek C, Gavioli L. “Catalytic chemical vapor deposition of methane on graphite to produce graphene structures”. *Carbon*. **2010**, 48: 1619-1625.
- 7 - Ladeira LO. Nanotecnologia, viagem ao país dos "nanos". *Revista Diversa* **2006**, 10 (https://www.ufmg.br/diversa/10/nanotecnologia.html).
- 8 - Lammert T, Rozo L e Whittier E. Graphene: material of the future, in review. *Optical Engineering* **2009**, 10 p.
- 9 - Mendes Cd'US. Curso de capacitação em PI para gestores de tecnologia módulo avançado prospecção tecnológica INPI. Curitiba, 2008.
- 10 - Nascimento RO. “Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: preparação de carbono-selênio e tionanotubos”. Dissertação. UNIFRA, Santa Maria, 2008.
- 11 - Pei QX, Zhang YW, Shenoy VB. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. *Carbon*. **2010**, 48: 898-904.
- 12 - Rajagopal P. An innovation-diffusion view of implementation of enterprise resource planning (ERP) systems and development of a research model. *Information Management* **2002**, 40: 87-114.
- 13 - Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Produção, propriedades e potencial do grafeno. *Carbon*. **2010**, 48: 2127-2150.
- 14 - Zackiewicz M, Bonacelli MB, Filho SS. Estudos prospectivos e a organização de sistemas de inovação no Brasil. *São Paulo em Perspectiva* **2005**, 19: 115-121.
- 15 - Portais:
  - CIÊNCIA HOJE: disponível em: <http://www.cienciahoje.pt/index.php?oid=26856&op=all>. Acesso: março de 2010.
  - ESPACENET: disponível em <http://www.epo.org/searching/free/espacenet.html>
  - FOLHA DE SÃO PAULO, CIÊNCIA: disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/foha/ciencia/ult306u15052.shtml>. Acesso: abril de 2010.
  - GRAPHENE INDUSTRIES, 2012: disponível em: <https://www.grapheneindustries.com/>
  - GRAPHENE SUPERMARKET, 2012: disponível em: <https://www.graphene-supermarket.com/>